

Recent developments in the use of benzoate low VOC coalescents in latex architectural paint

■ William D. Arendt, Emily McBride and Marianne Conner - Emerald Kalama Chemical



BACKGROUND

Although dibenzoate low VOC coalescents have been globally available for decades, benzoate technology continues to advance. In 2011 a new blend of three dibenzoates was introduced for use in coatings^[1,2,4].

The performance data indicated this blend of diethylene glycol dibenzoate (DEDB), dipropylene glycol dibenzoate (DPDB), and propylene glycol dibenzoate performed very well in paint, leading to its commercialization in 2012 as K-Flex® 975P (975P).

Also, a new product high in DEDB blended with DPDB was developed

and commercialized as K-Flex 850S (850S). Although 975P and 850S are very low in VOC, an even lower VOC product – K-Flex 500P (500P, a blend of DEDB and DPDB) – was created for the coatings market. A new monobenzoate, 3-phenyl propyl benzoate (3PPB), was introduced for use in coatings as a coalescent^[3]. 3PPB has the virtue of being listed in the EU as a flavour additive and is defined as zero VOC in the EU.

This paper will discuss the utility of these recently developed benzoate coalescents for use in architectural paint and coatings.

EXPERIMENTAL

Introduction

The results of the testing in paint will be discussed in the following segments:

- The VOC of the benzoates versus standard coalescents by various test methods;
- Dibenzoate performance in interior paint;
- Introductory data on 500P and 3PPB in interior paint.

The following coalescents will be included in some or all of the tests: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (TMPDMIB), triethylene

glycol di-2-ethylhexanoate (TEGDO) (commercial comparisons), 850S, 975P, 500P, 3PPB.

VOC Testing

Physical data and VOC information for these coalescents are presented. In the US, EPA 24 is the guide for VOCs and is measured using the ASTM D2369 method; the ASTM D6886 GC method is also used. For VOC testing in Europe, ISO 11890-2 method GC is applied.

Interior Paint Testing

Two paint polymers were selected: -A 100% acrylic (+17°C MFFT/+19°C Tg) was used in both a flat (37.4% volume

Sviluppi recenti dell'utilizzo dei coalescenti a base di benzoati e a basse emissioni VOC per pitture decorative a base di lattice

■ William D. Arendt, Emily McBride e Marianne Conner - Emerald Kalama Chemical

PREMESSA

Sebbene i coalescenti a base di dibenzoato a basse emissioni VOC siano ormai disponibili in tutto il mondo da decenni, la tecnologia dei dibenzoati continua a progredire. Nel 2011 è stata introdotta una nuova miscela di tre dibenzoati per rivestimenti^[1,2,4]. I dati prestazionali hanno dimostrato che questa miscela di dietilenglicoldibenzoato (DEDB), dipropilenglicoldibenzoato (DPDB) e propilenglicoldibenzoato agisce con grande efficacia nelle pitture e nel 2012 è stata commercializzata con il marchio K-Flex® 975P (975P). Inoltre, è stato messo a punto un nuovo prodotto ad alto contenuto di DEDB, miscelato con DPDB, commercializzato con il marchio K-Flex 850S (850S). Sebbene 975P e 850S presentino emissioni VOC molto limitate, è stato immesso sul

mercato dei rivestimenti un prodotto ad emissioni ancora più basse-K-Flex 500P (500P, miscela di DEDB e DPDB). È stato inoltre presentato un nuovo monobenzoato, 3-fenil propil benzoato (3PPB) da utilizzare come coalescente per rivestimenti^[3]. 3PPB ha il particolare requisito di essere presente nella lista EU come additivo per prodotti alimentari, definito come prodotto a 0 VOC nei paesi UE. In questo articolo si discute l'utilità di questi coalescenti a base di dibenzoati di recente sviluppo, destinati all'uso per pitture e rivestimenti.

PARTE SPERIMENTALE

Introduzione

Qui di seguito si prendono in esame i risultati dei test su pitture relativamente a:

- i VOC dei dibenzoati in funzione dei coalescenti standard adottando varie tecniche;

- la prestazione dei dibenzoati per pitture destinate ad ambiente interno - dati preliminari su 500P e 3PPB per pitture destinate ad ambiente interno I seguenti coalescenti saranno inclusi in alcuni o in tutti i test: 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediolo monoisobutirato (TMPDMIB), trietilen glicole di-2etil-esanoato (TEGDO) (analisi comparata fra i prodotti in commercio), 850S, 975P, 500P, 3PPB

Test delle emissioni VOC

Sono presentati i dati fisici e le informazioni sulle emissioni VOC relativamente a questi coalescenti. Negli USA, EPA 24 è la guida alle direttive VOC, eseguendo misure in base al metodo ASTM D2369, ma anche in base ad

ASTM D6886 GC. Per quanto riguarda i test sui VOC in Europa, si applica il metodo ISO 11890-2 GC.

Test delle pitture per interni

Sono stati selezionati due polimeri per pitture:

- una acrilica al 100% (+17°C MFFT/+19°C Tg) è stata utilizzata per un prodotto opaco (volume solido 37,4%, PVC 48,9%, coalescente gal 10 lbs/100, VOC < 50 g/L per TMPDMIB e < 5 g/L per tutti i coalescenti a bassa emissione VOC) e uno semibrillante (volume solidi 34%, PVC 22%, coalescente gal 12 lbs/100, VOC 50 g/L per TMPDMIB e < 20 g/L per tutti i coalescenti a bassa emissione VOC); - una vinil-acrilica (+7°C MFFT/+22°C Tg) per un prodotto opaco (volume solidi 38,1%, PVC 52,8%). I coalescenti aggiunti ai livelli indicati sono

solids, 48.9% PVC, 10 lbs/100 gal coalescent, VOC <50 g/L for TMPDMIB and <5 g/L for all low VOC coalescents) and a semigloss (34% volume solids, 22% PVC, 12 lbs/100 gal coalescent, 50 g/L VOC for TMPDMIB and <20g/L for the low VOC coalescents);

- A vinyl acrylic (+7°C MFFT/+22°C Tg) was used in a flat (38.1% volume solids, 52.8% PVC). Coalescents added at the level indicated in Table 2.

The following tests were used to describe performance:

- Wet paint and filming – Viscosity, rheology, heat stability, leveling, freeze/thaw;
 - Dry paint – Adhesion, dry to touch, scrub resistance, blocking, wet edge, wet adhesion, accelerated dirt pick up, contrast ratio, reflectance, color.
- Test methods are presented in the appendix; generic formulations can be found in the references^[1, 2, 4, 5, 6].

NEW PRODUCT TESTING

The 500P and 3PPB were tested in an interior flat and semigloss. The flat

riportati in tab. 2.

Per descriverne la prestazione, sono stati poi usati i seguenti test

- Pittura bagnata e formazione del film – viscosità, reologia, termostabilità, livellamento, cicli gelo/disgelo:

- Pitture essiccate – adesione, effetto secco al tatto, resistenza allo sfregamento, blocking, lavorabilità dei margini, adesione su bagnato, assorbimento accelerato delle impurità, rapporto contrasto, riflettanza, tinta.

I metodi di test sono presentati in appendice; le formulazioni generiche sono reperibili nei richiami bibliografici^[1, 2, 4, 5, 6].

TEST DEL NUOVO PRODOTTO

500P e 3PPB sono stati analizzati in un prodotto opaco e semibrillante per ambienti interni. La pittura opaca era a base di vinil-acriliche con un MFFT = 9°C e Tg = 12°C (volume solidi 34,8%, PVC 58%, 50 g/L VOC per TMPDMIB, aggiunta coalescenti nella quantità di 6 lbs/100 gal); la pittura semibrillante era a base di acriliche con MFFT=

was a vinyl acrylic with a MFFT = 9°C and a Tg = 12°C (34.8% volume solids, 58% PVC, 50 g/L VOC for TMPDMIB, coalescents added at 6 lbs/100 gal); the semigloss was an all acrylic with a MFFT = 17°C (34% volume solids, 22% PVC, 50 g/L VOC for TMPDMIB and <20g/L for the low VOC types, coalescents at 12 lbs/100 gal). The testing listed above was used to demonstrate performance.

RESULTS

VOC

The level of VOCs in coatings is being significantly regulated and restrictions will become tighter. The definition of VOC and how it is measured varies significantly by region. In the United States the EPA defines VOC content of coatings by an oven volatility method (ASTM D2369, one hour at 110°C). The EU defines VOCs by boiling point at atmospheric pressure; however, this boiling point criterion may be changing

Coalescent Coalescente	Boiling Point (°C at 5 mm Hg [760 mm Hg]) Punto di ebollizione (°C a 5 mm Hg [760 mm Hg])	Vapor Pressure (mm Hg at 25°C) Pressione vapore (mm Hg a 25°C)	Flash Point (°C) Punto di infiammabilità (°C)
TMPDMIB	110 [254]	1.3 x 10 ⁻²	120
TEGDO	160 [344]	<1 x 10 ⁻⁴	195
500P	236 [>350]	1.0 x 10 ⁻⁸	232
850S	180 [>330]	9.0 x 10 ⁻⁵	193
975P	215 [>350]	3.6 x 10 ⁻⁶	202

Tab. 1
Physical Properties of the Study Coalescents
Proprietà fisiche dei coalescenti analizzati

in the future as there has been quite a bit of interest in utilizing a chamber method which is ISO 16000-6.

Table 1 lists the volatility-related physical properties of the coalescents considered in this paper. All the dibenzoates have significantly lower volatility characteristics than TMPDMIB.

The data in Table 1 are of particular importance as the EU definition of VOC

revolves around the 250°C boiling point at atmospheric pressure (760 mm Hg at sea level). The data above indicates that benzoates are very high boilers. VOC data for neat coalescents tested per D2369 are illustrated in Figure 1. Figure 2 illustrates ASTM D6886 for zero VOC paint with 1.5% coalescent post-added. All the data indicate a significant opportunity to lower VOC in paint by any test method.

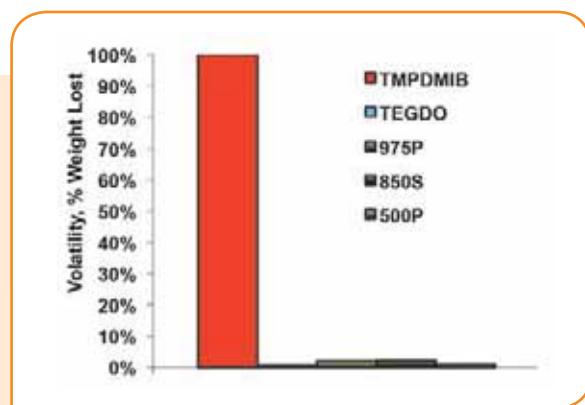


Fig. 1
ASTM D2369 Coalescent Volatility
Volatilità del coalescente - ASTM D2369

17°C (volume solido 34%, 22% PVC, 50 g/L VOC per TMPDMIB e <20g/L per le varianti a bassa emissione VOC, coalescenti nella quantità di 12 lbs/100 gal). I test sopra riportati sono stati utilizzati per dimostrare la prestazione.

RISULTATI

VOC

L'entità dei VOC nei rivestimenti è oggetto di precise direttive e le re-

strizioni saranno sempre più rigorose. La definizione di VOC e le modalità di misura variano grandemente in base all'area geografica. Negli Stati Uniti EPA definisce il contenuto VOC dei rivestimenti secondo il metodo della volatilità in forno (ASTM D2369), un'ora a 110°C. L'UE definisce i VOC considerando il punto di ebollizione a pressione atmosferica, tuttavia, questo punto di ebollizione potrebbe cambiare in futuro dal momento che si è palesato l'interesse nell'utilizzo della cabina, esattamente ISO 16000-6.

In tab. 1 sono elencate le proprietà fisiche correlate alla volatilità dei coalescenti considerate in questo articolo. Tutti i dibenzoati presentano la caratteristica di una volatilità inferiore rispetto a TMPDMIB.

I dati di Tab 1 rivestono un'importanza particolare poiché la definizione UE di VOC ruota attorno al punto di ebollizione di 250° a pressione atmosferica (760 mm Hg a livello del mare). I dati sopraelencati indicano che i benzoati sono efficaci agenti di ebollizione. I dati relativi ai VOC per i coalescenti

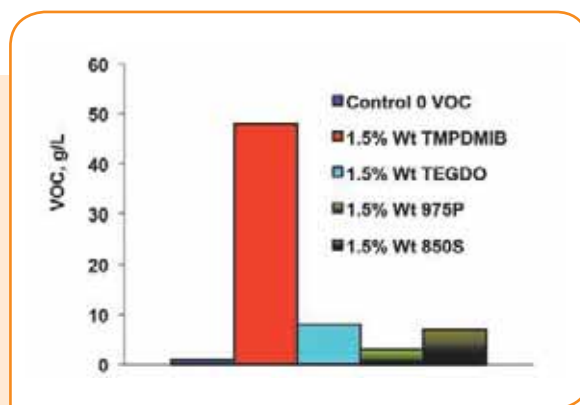


Fig. 2
ASTM D6886 Paint Volatility
Volatilità della pittura ASTM D6886

PERFORMANCE IN INTERIOR PAINT

The data in Table 2 and Figures 3 and 4 clearly indicate that the dibenzoates perform similar to or better than TMPDMIB and TEGDO.

INTERIOR SEMIGLOSS DATA

Data on the interior semigloss are listed in Table 3. Figure 4 shows the block resistance.

The data clearly indicate that overall the dibenzoates perform similarly to the controls while having the advantage of better gloss and scrub with similar blocking resistance to TMPDMIB.

DATA ON THE NEW DIBLEND 500P AND MONOBENZOATE 3PPB

Listed in Table 4 are the data on the performance of an interior flat and semigloss with the new coalescents compared to TMPDMIB.

Like the data presented above for the other dibenzoates, 500P and 3PPB perform similarly to the TMPDMIB paint.

CONCLUSIONS

Besides providing a low VOC alternative to the high VOC coalescent TMPDMIB—as defined by almost any method of VOC testing—the new dibenzoate blends (975P, 850S, 500P) and monobenzoate X-613 function well in architectural paint.

Scrub and block resistance tests are the same as or better than the high

Coalescent Coalescente	TMPDMIB	TEGDO	975P	850S
Theoretical VOC / VOC teorico	<35	<5	<5	<5
Adhesion, 1 Week, gloss alkyd / Adesione, 1 settimana, alchidica brillante	0B	0B	0B	0B
Viscosity, KU / Viscosità, KU	99	100	100	100
Viscosity, ICI / Viscosità, ICI	0.85	0.80	0.85	0.90
Contrast Ratio, 3 Mils / Rapporto contrasto, 3 Mils	0.97	0.98	0.97	0.98
Reflectance / Riflettanza	91.9	92.1	91.9	91.9
Freeze/Thaw - 3 Cycles, Viscosity, KU / Cicli Gelo/disgelo - 3 cicli, viscosità, KU	Fail-1	Fail-1	Fail-1	Fail-1
Dry To Touch Time, Min. / Tempi secco al tatto, min.	37	33	37	32
Flow & Leveling, ASTM D4062 / Scorrimento e livellamento, ASTM D4062	7	7	7	7
Wet Edge/Open Time, to a 7 rating, Min. / Lavorabilità margini/tempi di intervento fino a 7 valutazioni, Min	6	7	7	7

Tab. 2
Interior Flat Performance Data
Dati prestazionali di una pittura opaca
per ambienti interni



puri, analizzati in base a D2369 sono illustrati in fig. 1. In fig. 2 è descritto ASTM D6886 per pitture a 0 VOC con l'aggiunta successiva del coalescente a 1,5%. Tutti questi dati denotano un'opportunità significativa a ridurre i VOC nella pittura in base a qualsiasi metodo di test.

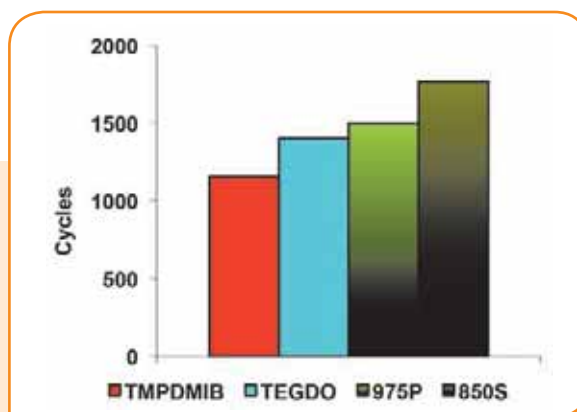


Fig. 3
Scrub Resistance of Vinyl Acrylic Flat
Resistenza allo sfregamento delle vinil acriliche opache

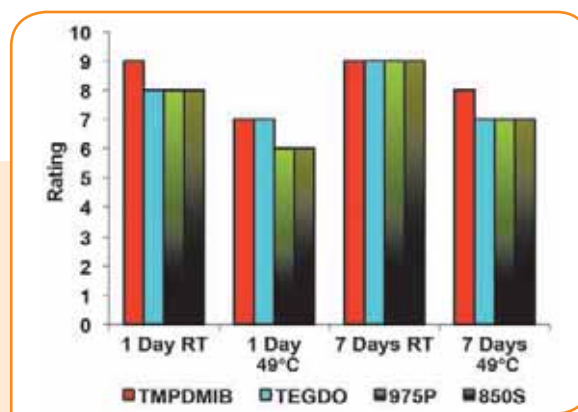


Fig. 4
Blocking, Semigloss
Blocking, semibrillanti

Test	TMPDMIB	TEGDO	975P	850S
Viscosity, KU / Viscosità, KU	86	89	86	86
ICI Viscosity, Pa-s / Viscosità ICI, Pa-s	0.7	0.7	0.7	0.7
Leveling, rating / Livellamento, classificazione	9	9	9	9
Contrast ratio, 3 mils / Rapporto contrasto, 3 mil	0.981	0.985	0.985	0.981
Reflectance / Riflettanza	94.5	94.5	94.5	94.6
Gloss, 20° / Brillantezza, 20°	40	49	45	49
Gloss, 60° / Brillantezza, 60°	73	76	75	77
Low temperature filming sealed/unsealed Formazione film a bassa temperatura, impermeabilizzato/non impermeabilizzato	10	10	10	10
Adhesion, gloss alkyd / Adesione, alchidiche brillanti	5	5	5	5
Scrub, cycles to failure / Sfregamento, cicli resistenza al deterioramento	3316	4104	3774	3912

Tab. 3 - Interior semigloss performance data / Dati prestazionali di pitture semibrillanti per ambienti interni

PRESTAZIONE DELLE PITTURE PER AMBIENTI INTERNI

I dati riportati in tab. 2 e nelle fig. 3 e 4 indicano chiaramente che i dibenzoati offrono prestazioni simili se non migliori dei TMPDMIB e TEGDO.

DATI RELATIVI ALLE SEMIBRILLANTI PER AMBIENTI INTERNI

I dati relativi alle pitture semibrillanti per ambienti interni sono riportati in tab. 3. In fig. 4 è rappresentata la resistenza al blocking. I dati dimostrano in modo evidente

Test	TMPDMIB	500P	3PPB	TMPDMIB	500P	3PPB
	Semigloss / Semibrillante			Flat / Opaco		
Viscosity, KU / Viscosità, KU	119	119	121	89	90	89
High shear viscosity, Pa-s / Viscosità ad alte forze di taglio, Pa-s	2.1	2.2	2.2	1.1	1.1	1.2
Leveling, rating / Livellamento, classificazione	6	7	6	5	9	9
Contrast ratio, 3 mils / Rapporto contrasto, 3 mils	0.98	0.98	0.98	0.89	0.86	0.87
Reflectance / Riflettanza	94	94	93	88	88	88
Gloss 60° / Brillantezza 60°	80	83	83	NA	NA	NA
Scrub, cycles / Cicli sfregamento	1890	1730	1819	727	741	700
Dry time (min.) / Tempi di essiccazione (min.)	8	9	10	11	12	14
Heat stability, Δ KU / Termostabilità, Δ KU	6	7	7	11	14	12
Block resistance, rating / Resistenza al blocking, classificazione						
7 day dry, RT test / Essiccazione 7 giorni, test RT	6	9	9	10	10	10
7 day dry, 49°C test / Essiccazione 7 giorni, test a 49°C	4	5	5	10	10	10

Tab. 4
Performance of 500P and 3PPB in Flat and Semigloss Paint
Prestazione di 500P e 3PPB nelle pitture opache e semibrillanti

VOC coalescent films. In the gloss and the semigloss paints an improvement in gloss is observed. In all of the other parameters tested the benzoates are similar to the high VOC control. The exterior exposure data indicated that despite being more permanent than TMPDMIB, no issues were demonstrated in the paints with the dibenzoate blends.

The dibenzoates also performed as well as or better than the low VOC comparison, TEGDO. Overall the benzoates offer the paint formulator a useful tool in the development of low VOC formulations that will offer better performance than low VOC paint based on the exclusion of coalescents to achieve VOC and performance goals.

che nel complesso i dibenzoati offrono una prestazione simile ai campioni di riferimento con l'ulteriore vantaggio di una brillantezza e resistenza allo sfregamento superiore e resistenza al blocking simile a quella di TMPDMIB.

DATI RELATIVI AL NUOVO DIBLENDO 500P E AL MONOBENZOATO 3PPB

In tab 4 sono riportati i dati relativi alla prestazione di una pittura opaca semibrillante contenente i nuovi coalescenti, confrontata con quella di TMPDMIB. Come i dati presentati sopra per gli altri dibenzoati, 500P e 3PPB offrono una prestazione equiparabile a quella della pittura TMPDMIB.

CONCLUSIONI

Oltre a rappresentare un'alternativa a basso VOC al coalescente TMPDMIB ad alta emissione VOC, come definito da quasi tutti i metodi di test dei VOC, le nuove miscele a base di dibenzoati (975P, 850S, 500P) e monobenzoati X-613 offrono alle pitture decorative buone prestazioni. I test della resistenza allo sfregamento e al blocking sono identici se non addirittura migliori dei film dei coalescenti ad alte emissioni VOC. Nelle pitture brillanti e semibrillanti si è riscontrato un grado superiore di brillantezza. Per quanto riguarda tutti gli altri parametri analizzati, i benzoati sono simili ai campioni ad alte emissioni VOC. I

REFERENCES

[1] Arendt W and McBride E, New Dibenzate Plasticizer/Coalescent Blends for Low VOC Coating Formulations, Proceedings of the 38th

Waterborne Higher-Solids Coatings Symposium, 2011, 419-429.

[2] Arendt W and McBride E, New Dibenzate Plasticizer/Coalescent Blend for Low VOC Coating Formulations, Coatings Tech 2011, 8, 26-33.

[3] Arendt W, Hanes R, and McBride E, New Plasticizer and Coalescent for Graphics Applications, Proceedings of the 39th Waterborne Higher-Solids Coatings Symposium, 2012, 442-457.

[4] Arendt W, Hanes R, and McBride E, Advances in Low-VOC Coalescents, PCI, 2012, 28, No. 8, 40-44.

[5] Arendt W, McBride E, and Hanes R, Low VOC Tri-dibenzoate Blend in Exterior Coatings and Interior Paint Based on Harder Acrylic Polymers, Presentation at the Cleveland Coating Society Sink or Swim Symposium, June 4 and 5, 2012.

[6] Arendt W, McBride E, and Conner M, Low VOC Dibenzate Triblend and Dibenzate Diblend In Exterior Coatings, Proceedings of the 40th Waterborne Higher-Solids and Coatings Symposium, New Orleans, LA, 2013.

curriculum vitae

William D. Arendt, Research Fellow at Emerald Kalama Chemical, has a distinguished career in the research and development of plasticizers for adhesives, coatings and vinyl applications, with 16 patents in this field. He is a frequent speaker at industry conferences globally.

William D. Arendt, ricercatore di Emerald Kalama Chemical vanta una brillante carriera nel campo della ricerca e dello sviluppo dei plastificanti per l'applicazione di adesivi, rivestimenti e prodotti vinilici. Gli sono stati riconosciuti 16 brevetti e partecipa frequentemente a conferenze in qualità di relatore trattando tematiche di interesse per il mondo dell'industria.

Emily L. McBride is an Application Chemist at Emerald Kalama Chemical, focused on the development and optimization of performance of plasticizers. Ms. McBride is co-inventor of 3 patent applications and has presented at several industry conferences.

Emily L. McBride, riveste il ruolo di Specialista in Chimica Applicata presso Emerald Kalama Chemical dove si occupa dello sviluppo e dell'ottimizzazione delle prestazioni dei plastificanti. Ms. McBride è co-inventrice di tre brevetti applicativi e ha partecipato in qualità di relatrice a diverse conferenze dedicate a tematiche di interesse industriale.

Marianne M. Conner recently joined Emerald Kalama Chemical in 2012 as an application chemist focused on the development of dibenzoate esters, following her tenure in R&D in the coatings industry.

Marianne M. Conner ha iniziato a lavorare per Emerald Kalama Chemical nel 2012 come esperta di chimica applicata occupandosi dello sviluppo degli esteri dibenzoati dopo aver prestato servizio nel settore R&D per l'industria produttrice di rivestimenti.

dati di esposizione in ambiente esterno denotano che oltre ad essere più persistenti dei TMPDMIB, non sono state rilevate problematiche nelle pitture contenenti miscele di dibenzoati. I dibenzoati hanno dato prova di buone o prestazioni migliori rispetto alla controparte a bassa emissione VOC,

TEGDO. Nel complesso, i dibenzoati offrono al formulatore di pitture uno strumento utile nello sviluppo delle formulazioni a basse emissioni VOC per ottenere una prestazione migliore rispetto alle pitture a basso VOC esenti da coalescenti e raggiungere gli obiettivi prestazionali mirati.